

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064601

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/321

C25D 3/56

C25D 21/18

(21)Application number : 06-199285

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 24.08.1994

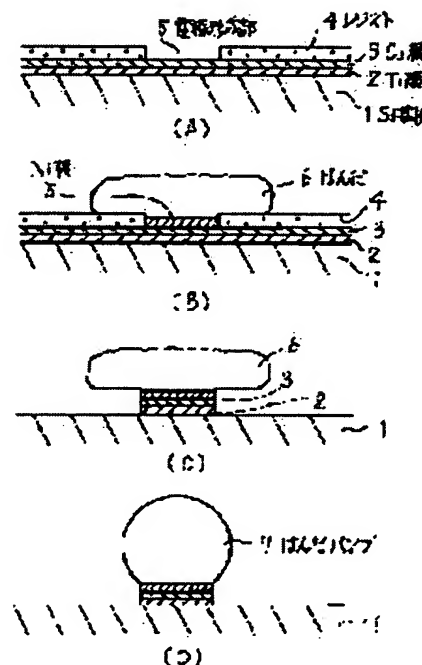
(72)Inventor : MIZUSHIMA MASAKO

## (54) FORMATION OF SOLDER BUMP

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a plating solution in which white turbidity is not generated, by limiting the density of phenol in a plating bath to not higher than a predetermined level by stirring, bubbling, heating or pressure reduction of the plating bath.

**CONSTITUTION:** A Ti film 2 of high adhesiveness, a copper film 3 as a common electrode, and a resist film 4 are sequentially formed on an Si substrate 1. An electrode forming section 5 is formed by a photo etching technique. An Ni plating film 5 and then a solder plating part 6 are formed with the copper film 3 used as a negative electrode. In solder plating, the following two points are found: 1) white turbidity may be generated in a positive photoresist in a plating bath by the reaction between phenol and phenol-novolac resin; and 2) generation of the white turbidity can be avoided by limiting the density of phenol in a phenol sulfonate plating bath to not higher than 0.5%. Therefore, phenol with high stream pressure is selectively eliminated by stirring the plating solution, bubbling with an inert gas, heating the plating solution, or reducing pressure of the plating solution. Thus, the white turbidity in the resist is eliminated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64601

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H01L 21/321		
C25D 3/56	Z	
21/18	G	
	9169-4M	H01L 21/92 604 D
	9169-4M	602 F
		審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平6-199285

(22) 出願日 平成6年(1994)8月24日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 水島 賢子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

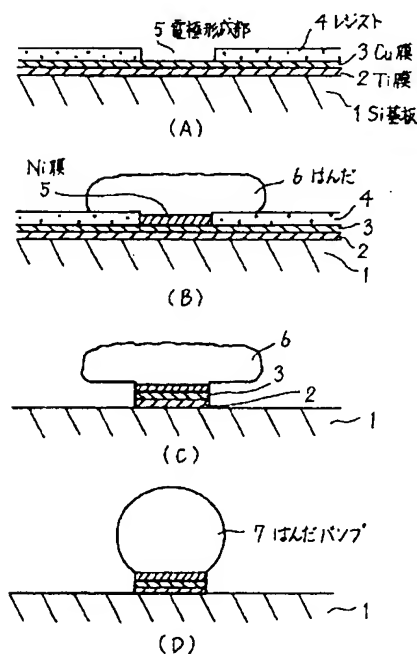
(54) 【発明の名称】 はんだバンプの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 はんだバンプの形成方法に関し、レジストを白濁させないはんだめっき液の実用化を目的とする。

【構成】 フリップチップ・タイプの半導体装置を構成するはんだバンプをめっき法により形成する際に、めっき液としてフェノールスルホン酸はんだめっき液を使用する場合は、めっき液中のフェノールを0.5 %以下にまで除去して行なうことではんだバンプを形成する。

はんだバンプ形成方法を示す断面図



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノールスルホン酸はんだめっき浴を使用して半導体装置上にはんだバンプを形成する方法において、該めっき浴に含まれるフェノールを所定の濃度以下になるまで除去した後にめっきを行うことを特徴とするはんだバンプの形成方法。

【請求項 2】 前記めっき浴に含まれるフェノールを 0.5 % 以下の濃度になるまで除去することを特徴とする請求項 1 記載のはんだバンプの形成方法。

【請求項 3】 前記めっき浴に含まれるフェノールの除去をめっき浴の攪拌、加熱、バブリングもしくは減圧の少なくとも一つの処理により行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のはんだバンプの形成方法。

【請求項 4】 前記フェノールスルホン酸はんだめっき浴に使用するフェノールスルホン酸粉体を含有するフェノールが所定の濃度以下になるまで精製した後に使用することを特徴とする請求項 1 記載のはんだバンプの形成方法。

【請求項 5】 前記フェノールスルホン酸粉体を溶解してめっき液とした際に該めっき液に含まれるフェノールの濃度が 0.5 % 以下になるまで精製することを特徴とする請求項 4 記載のはんだバンプの形成方法。

【請求項 6】 前記フェノールスルホン酸粉体の精製をフェノールスルホン酸粉体の加熱もしくは減圧のうちの少なくとも一つの処理により行うことを特徴とする請求項 4 または 5 記載のはんだバンプの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はバンプ接合と言われる半導体電極と位置的に整合した外部電極を直接接合する工程に使用するはんだバンプの形成方法に関するものである。

【0002】 剛体である外部電極を半導体に接合するには、或る厚みを持った軟らかいバンプを介して接合することにより、その互いの平坦度の補正や接続後の応力緩和を行っているが、このバンプの形成にはめっき被着法が好ましい。

【0003】 近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、LSI の高集積化および ASIC 化が急速に進んでおり、それに伴い、LSI を電子機器に搭載するために多ピン薄膜実装が求められ、バンプ接続による TAB 方式やフリップチップ法と呼ばれる接続方法の重要度が増してきている。

## 【0004】

【従来の技術】 フリップチップ法で代表的なはんだバンプの形成方法を模式的に示すと図 1 のようになる。

【0005】 まず、Si 基板 1 の上にスパッタ法により密着性の優れたチタン (Ti) 膜 2 を 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  の厚さに形成した後、この上に共通電極として銅 (Cu) 膜 3 を 2  $\mu\text{m}$  の厚さに形成し、次に、この基板上にレジス

ト 4 を被覆した後、写真蝕刻技術 (ホトリソグラフィ) を用いて電極形成部 5 を開口する。(以上同図 A)

次に、Cu 膜 3 を陰極としてニッケル (Ni) めっきを行い、電極形成部 5 に厚さが 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  の Ni 膜 5 を形成し、次に、Ni 膜 5 を陰極としてはんだめっきを行い、厚さが 50 ~ 60  $\mu\text{m}$  で茸状をしたはんだ 6 を形成する。

(以上同図 B)

次に、レジスト 4 を除去した後、露出している Cu 膜 3 と Ti 膜 2 を溶解除去する。ここで、Cu 膜 3 の溶解には硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) との混合液が用いられ、また、Ti 膜 2 の溶解には EDTA (Ethylenediamine tetra acetic acid) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との混合液が使われている。(以上同図 C)

次に、Si 基板 1 をはんだの融点以上の温度に保持されているリフロー炉を通すと、はんだが凝集して転写用のはんだバンプ 7 が形成される。(以上同図 D)

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように、はんだバンプの形成工程にはレジストの使用が必須である。然し、写真蝕刻技術を用いてレジストを開口し、この開口部にはんだをめっきを行うとレジストとめっき液とが反応して白濁し、めっき液中に拡散するためにめっき液の制御ができなくなると云う問題がある。そこで、白濁を生じないめっき液を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題はフリップチップ・タイプの半導体装置を構成するはんだバンプをめっき法により形成する際に、めっき液としてフェノールスルホン酸はんだめっき浴を使用する場合は、めっき浴の攪拌、バブリング、加熱あるいはめっき液の減圧処理などの方法によりめっき浴中のフェノールを 0.5 % 以下にまで除去して行なうことを特徴としてはんだバンプを形成することにより達成することができる。

## 【0008】

【作用】 はんだめっき浴としては硼弗酸浴、硅弗酸浴、フェノールスルホン酸浴など各種のものが知られているが、アミン-アルデヒド系などの光沢剤の添加により光沢めっきが可能となったことから、光沢めっき浴が主流となり、その中でもプリント配線板を中心として電子部品に対してはフェノールスルホン酸めっき浴やアルカノールスルホン酸めっき浴が使用されている。

【0009】 すなわち、フェノールスルホン酸第 1 錫 {  $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Sn}$  }、フェノールスルホン酸鉛 {  $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Pb}$  }、フェノールスルホン酸  $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$  を主成分とし、これに光沢剤と界面活性剤を添加してめっき浴が形成されている。

【0010】 一方、はんだバンプのパターン形成に使用するレジストとしてはポジ型ホトレジストの使用が一般的である。発明者はポジ型ホトレジストがめっき中に白濁する理由としてレジストとめっき浴を構成する成分と

の反応を想定し、研究した結果、白濁の原因はフェノールスルホン酸の中に不純物として含まれているフェノールとポジ型ホトレジストを構成するフェノール・ノボラック樹脂との反応によるものであることが判った。

【0011】そこで、レジストの白濁を無くするには当初よりフェノールを含まないフェノールスルホン酸を使用すればよいが、フェノールスルホン酸はフェノールをスルホン化してできるものであり、完全分離は容易ではない。

【0012】一方、レジストの白濁はめっき液中にフェノールが存在すれば必ず生ずるものではなく、めっき液中に約0.5 %以上存在すれば、白濁し、約0.5 %以下の場合には白濁しないことが判った。そこで、本発明は両者の物性の差を利用して共存していても害とならない量にまでフェノールを除くようにしたものである。

【0013】すなわち、フェノールは融点が40.9℃、沸点が182℃であって、例えば25mmHgに減圧した状態では90.2℃で沸騰する。一方、フェノールスルホン酸はオーソ(o-)、メタ(m-)、パラ(p-)の異性体があり、一概には言えないものの、オーソ体について言えば、一水加物の融点は145℃、また、二水加物の融点は235 ~ 240℃とフェノールに較べて遙かに高く、蒸気圧は低い。

【0014】そこで、①めっき液の攪拌、②不活性ガスによるバブリング、③めっき液の加熱、④めっき液の減圧処理などの方法により、蒸気圧の高いフェノールを選択的に追い出すことによりレジストの白濁を無くするものである。

【0015】

【実施例】

実施例1：(めっき液の攪拌)

めっき液の攪拌によりフェノールの含有量が減る効果を調べる方法として液体クロマトグラフィー装置を用いてフェノールの分析を行なった。

【0016】分析方法としてはめっき浴に入れためっき液を一昼夜攪拌した後、その前後におけるめっき液を希釈して液体クロマトグラフィー装置に直接に注入した。こゝで攪拌後のめっき液は水分が蒸発して濃縮されているので蒸発した体積分の純水を加えて元の体積に戻してから液体クロマトグラフィーに注入するため希釈処理を行う。なお、めっき液中の主成分であるフェノールスルホン酸はこの処理を行っても減少しないことは確認してある。

【0017】使用するカラムは逆相分配用のオクタデシル基のついたカラムで、溶離液としてはメタノールと磷酸緩衝液を混合したものをを用いた。また、検出器としては紫外分光計を用い、フェノールの吸収のある波長で検出する。すなわち、予め、フェノールの濃度が既知の試料を標準として測定し、これによりめっき液中のフェノール濃度を定量した。

【0018】図2は攪拌前後におけるめっき液のクロマ

トグラムであって、横軸は経過時間を示し、縦軸は吸収のピーク強度を示しており、任意目盛りである。こゝで、13分経過後に現れるピークがフェノールを示しており、攪拌前のフェノール濃度は0.64%であり、この状態のめっき液を使用した場合はレジストは白濁していたが、攪拌後はフェノール濃度は0.41%となり、この状態でめっきした結果、白濁は生じなかった。このことからフェノール濃度を0.5 %以下にすればよいことが判る。

実施例2：(めっき液の加熱)

フェノールスルホン酸はんだめっき液を準備し、実施例1と同様にして希釈しためっき液を液体クロマトグラフィー装置に直接に注入し、フェノール濃度を測定したところ0.56%であり、このめっき液を用いてめっきするとレジストは白濁していた。

【0019】然し、このめっき液を80℃で5時間加熱し、常温に戻して後、フェノール濃度を測定したところ0.44%であり、このめっき液を用いてめっきしたところレジストは白濁しなかった。このことからフェノール濃度を0.5 %以下にしてめっきを行なえばよいことが判る。

実施例3：(めっき液のバブリング)

フェノールスルホン酸はんだめっき液を準備し、実施例1と同様にして希釈しためっき液を液体クロマトグラフィー装置に注入し、フェノール濃度を測定したところ0.67%であり、このめっき液を用いてめっきするとレジストは白濁していた。

【0020】然し、このめっき液にN<sub>2</sub> ガスを通じ、100 cc/分の流速で10時間バブリングを行って、減少した水分を加えて元の体積に戻して後、希釈して測定したところ0.48%であり、このめっき液を用いてめっきしたところ白濁しなかった。

【0021】このことから、フェノール濃度を0.5 %以下にしてめっきを行えばよいことが判る。

実施例4：(めっき液の減圧)

フェノールスルホン酸はんだめっき液を準備し、実施例1と同様にして希釈しためっき液を液体クロマトグラフィー装置に注入し、フェノール濃度を測定したところ0.61%であり、このめっき液を用いてめっきするとレジストは白濁していた。

【0022】然し、このめっき液を瓶に移し、超音波洗浄層に入れてアスピレータで減圧脱気を10時間行った後、希釈して測定したところ0.41%であり、このめっき液を用いてめっきしたところ白濁はしなかった。このことからフェノール濃度を0.5 %以下にしてめっきを行えばよいことが判る。

実施例5：(フェノールスルホン酸粉体の加熱および減圧)

フェノールスルホン酸標準試薬は市販の特級品でも80%の純度しか保証していない。

【0023】そこで、この粉体を溶解して液体クロマト

グラフィーで測定したところ、フェノール濃度は3.2 %であった。この粉体を真空ベーク炉に入れ、温度50℃で圧力を $10^{-1}$  Torr にして24時間乾燥させたものを取り出し、溶解して液体クロマトグラフィーで測定したところ、フェノール濃度は1.2 %であった。

【0024】めっき液はフェノールスルホン酸濃度で約10%程度にして使用するのが一般的である。従って、この濃度の粉体を10倍希釈すれば10%となり、フェノール濃度は0.12%となり、白濁は生じなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明の実施により、はんだバンプをめっき法で形成する場合に、レジストの白濁とめっき浴中への溶解を防ぐことができ、良好なはんだバンプの形成

が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 はんだバンプの形成方法を示す断面図である。

【図2】 めっき液の液体クロマトグラフィー分析結果である。

【符号の説明】

- |    |        |
|----|--------|
| 1  | Si 基板  |
| 3  | Cu 電極  |
| 10 | 4 レジスト |
| 5  | 電極形成部  |
| 6  | はんだ    |
| 7  | はんだバンプ |

【図1】

【図2】

はんだバンプ形成方法を示す断面図

メッキ液の液体クロマトグラフィー分析結果

